



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEO  
POR HR-CS ET AAS COM PREPARO DE AMOSTRAS SOB A FORMA DE  
EMULSÃO**

**Daiane Paula Cunha de Quadros**

Florianópolis-SC

Daiane Paula Cunha de Quadros

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEO  
POR HR-CS ET AAS COM PREPARO DE AMOSTRAS SOB A FORMA DE  
EMULSÃO**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Química (área de concentração: Química Analítica), da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof<sup>a</sup>. Dra. Inês M. C. Brighente

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. Curtius

Co-orientador: Ms. Eduardo S. Chaves

Florianópolis, junho de 2009.

*“Nas corridas de um estádio, todos correm, mas bem sabeis que um só recebe o prêmio. Correi, pois, de tal maneira que o consigais. Todos os atletas impõem a si muitas privações; e o fazem para alcançar uma coroa corruptível. Nós o fazemos por uma coroa incorruptível.*

*Assim, eu corro, mas não sem rumo certo.” (I Corintios 9, 24-26)*

**DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho aos amores da minha vida, meus pais, Cláudia e Josias, que me amaram, me educaram e contribuíram para a minha formação, ao meu grande irmão e amigo Patrick, que sempre esteve ao meu lado, a todos os brasileiros que financiaram meus estudos nesta universidade e consagro àquele que é responsável pela minha existência: meu Deus, meu tudo.*

## AGRADECIMENTOS

- A todos os cidadãos brasileiros que contribuem para que existam universidades federais “gratuitas” e de qualidade.
- Ao professor Adilson J. Curtius e a professora Vera Lúcia A. Frescura, pela orientação, disponibilidade de realização deste trabalho, principalmente pela amizade e confiança;
- Ao meu querido co-orientador Eduardo S. Chaves, pelos ensinamentos, paciência, amizade e troca de experiências;
- Ao professor Bernhard Welz pela parceria científica;
- Aos amigos do lab 211, Alessandra, Tatiane, Daniel Galindo, Luciano, André, Jesse, Jairo, Juliano, Ingrid, Fábio, Daiane Plácido, Fabíola, Tatiana, Jaime, ... pela amizade e carinho;
- As meus amigos do grupo de oração universitário Letícia, Rafael, André, Régis, Francielen, Larissa, Renatinho, Tiago, Pollyanna, Inessa, Paulo, Sayonara, Luiz Alcides, Renatão, Adriana, Viviane, Luiz Evelio, Ana Cristina, Bruno, Carol, Filipe, Felipe, Alessandra...E tantos outros que não caberiam aqui nessas linhas, amo vocês;
- Amigos especiais que ao longo dessa caminhada Deus me permitiu que os conquistassem e que eu fosse cativada por eles, amigos que são para mim mais que irmãos: Daniel e Gustavo;
- Às meninas da minha república Nelize, Nicole, Cléo, Ana, Tatiane, e por aquelas que lá já moraram e deixaram muita saudade, pelo apoio e alegrias divididas;
- A todos os amigos do curso e aos amigos que eu fiz durante a faculdade, vocês são minhas alegrias;
- A todas as amigas, amigos da minha cidade, aos meus tios e primos, que sempre me apoiaram;
- Ao CNPq por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa e Analytikjena por conceder o HR-CS AAS.
- E acima de tudo, aos meus pais Josias e Cláudia, ao meu irmão Patrick, ao meu irmão Roberto (*in memory*) e à Deus meu bom Pai.

**SUMÁRIO**

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1. Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS).....	5
2.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	7
2.3 Preparo da amostra.....	9
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
3.1. Objetivo Geral.....	11
3.2. Objetivos específicos.....	11
<b>4. MATERIAIS E MÉTODO.....</b>	<b>12</b>
4.1. Instrumentação.....	12
4.2. Reagentes.....	13
4.3. Materiais de referência e amostras.....	14
4.4. Procedimento de preparo de amostra.....	14
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>15</b>
5.1. Seleção da linha analítica.....	15
5.2. Otimização do programa de temperatura.....	16
5.3. Correção de fundo.....	20
5.4. Estudo comparativo da curva de calibração.....	22
5.5. Parâmetros de Mérito.....	23
5.6. Verificação da exatidão do método.....	24
5.7. Aplicação analítica.....	25
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>29</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>30</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um reservatório de petróleo.....	1
<b>Figura 2.</b> Complexos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio.....	3
<b>Figura 3.</b> Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	7
<b>Figura 4.</b> (a) Espectro 3D para a amostra OB-2 obtido por HR CS-AAS na temperatura de pirólise de 1000°C e de atomização de 2650°C. (b) E espectro da amostra OB-2, $T_p=1000^\circ\text{C}$ e $T_a=2650^\circ\text{C}$ .....	16
<b>Figura 5.</b> Aspecto da emulsão da amostra de petróleo em água (a) antes da ação do ultra-som e (b) depois de 15 minutos sob a ação do ultra-som.....	18
<b>Figura 6.</b> Curvas de pirólise para amostra de petróleo brasileiro OB-2 sem ácido nítrico e com ácido nítrico $0,14\text{ molL}^{-1}$ e $0,35\text{ molL}^{-1}$ , Ni e V, $T_a=2650^\circ\text{C}$ .....	19
<b>Figura 7.</b> Sinal analítico da absorvância <i>versus</i> tempo para amostra OB-2, sinais de Ni e V, $T_p = 300^\circ\text{C}$ e $T_a = 2650^\circ\text{C}$ .....	21
<b>Figura 8.</b> Sinal analítico da absorvância <i>versus</i> tempo para amostra OB-2, sinais de Ni e V, $T_p = 1000^\circ\text{C}$ e $T_a = 2650^\circ\text{C}$ .....	21
<b>Figura 9.</b> Curvas de calibração em meio aquoso e em meio de emulsão simulando a matriz da amostra.....	22
<b>Figura 10.</b> Razões V/Ni para as amostras de petróleo brasileiro e venezuelanos.....	28

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Programa de temperatura para determinação de Ni e V em petróleo.....	13
<b>Tabela 2.</b> Massa característica teórica e experimental, inclinação da curva de calibração e LQ obtidos para determinação de Ni e V utilizando HR-CS GF AAS medidos somente no CP $\pm 1$ .....	24
<b>Tabela 3.</b> Valores certificados e determinados de Ni e V nas amostras NIST 1634b e NIST 1634c.....	25
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos para concentração de Ni total, frações estável e volátil de Ni em amostra de petróleo.....	26
<b>Tabela 5.</b> Resultados obtidos para concentração de V total, frações estável e volátil de V em amostra de petróleo.....	27



**LISTA DE ABREVIATURAS**

AAS - Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)

CCD – Dispositivo de carga acoplada

DEMON – Monocromador duplo echelle ( Double-echelle monochromator)

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-CS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite (high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

RSD – Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)

R – coeficiente de correlação linear

LS AAS – Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha

LS – fonte de linha (line source)

CS – fonte contínua (continuum source)

PIN – plataforma integrada (integrated platform)

## RESUMO

A determinação simultânea das frações totais e estáveis de Ni e V em amostras de petróleo usando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização com forno de grafite é a proposta deste trabalho. A determinação simultânea foi possível a partir da linha secundária de Ni em 305,432 nm que encontra-se na vizinhança da linha secundária do V em 305,633 nm, e ambas linhas de absorção estão compreendidas no mesmo intervalo de espectral selecionada pelo detector CCD. Além disso, ambos analitos possuem volatilidades semelhantes, permitindo a utilização das mesmas temperaturas de pirólise e atomização. Petróleo em emulsões aquosas foi usado para a preparação da amostra de petróleo bruto. Ácido nítrico foi adicionado à emulsão apenas para a determinação da concentração total de Ni e V nas amostras. Na ausência do ácido, foram determinadas as concentrações estáveis. A fração volátil foi obtida pela diferença entre a fração total e estável. Os resultados obtidos para as concentrações totais foram certificadas de acordo com a literatura e relataram valores para as amostras e material de referência certificado analisados. Os limites de detecção ( $3\sigma$ ,  $n = 10$ ) foram de  $3 \text{ mg g}^{-1}$  para Ni e  $1 \text{ mg g}^{-1}$  para o V, a precisão, expressa como o desvio padrão relativo (RSD), foi inferior a 9%, e as massas características foram 320 pg e 85 pg para Ni e V, respectivamente. Estes valores são aceitáveis para o procedimento analítico proposto. Oito amostras de petróleo de diferentes origens (brasileiras e venezuelanas) foram analisadas e a razão V / Ni foi determinada.

Palavras-chave: Petróleo; níquel; vanádio; porfirinas; HR CS ET AAS.

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

“Faze para ti uma arca de madeira resinosa: dividi-las em compartimentos e a untarás de betume por dentro e por fora (Gênesis 6, 14)”.<sup>[1]</sup>

O petróleo é um recurso natural de caráter energético muito utilizado atualmente. Mas sua descoberta e aplicação impressionam a todos, pois há registros de sua utilização de quase seis mil anos atrás.<sup>[1]</sup> Em vários livros da Bíblia Sagrada, no antigo testamento, o petróleo e seus derivados são citados diversas vezes e sua aplicação é destacada com finalidade de revestimentos, pavimentações e para fins de iluminação.

A palavra petróleo é derivada do latim *petra* e *oleum*, que significa “óleo de pedra”. Ele origina-se a partir da decomposição das plantas aquáticas e animais que viveram e morreram centenas de milhões de anos atrás. Esses restos de matéria orgânica, juntamente com misturas de lama e areia, sofreram deposição ao longo dos milênios e foram geologicamente transformados em rochas sedimentares. Gradativamente a matéria orgânica foi decomposta sobre rochas permeáveis e porosas acima de uma rocha geradora, e pela ação da temperatura e pressão, formou-se o petróleo. Esse processo é chamado de catagênese, onde o querogênio se altera e as moléculas maiores se dividem em moléculas menores e mais simples através do craqueamento.<sup>[1,2]</sup> Observe a ilustração apresentada na Figura 1, onde é demonstrado esquematicamente as camadas dos reservatórios de petróleo e exemplificado, de forma visual, a sua formação.



**Figura 1.** Representação esquemática de um reservatório de petróleo.\*

\*[http://www.drm.rj.gov.br/admin\\_fotos/bacia\\_de\\_campos/figura7.gif](http://www.drm.rj.gov.br/admin_fotos/bacia_de_campos/figura7.gif)

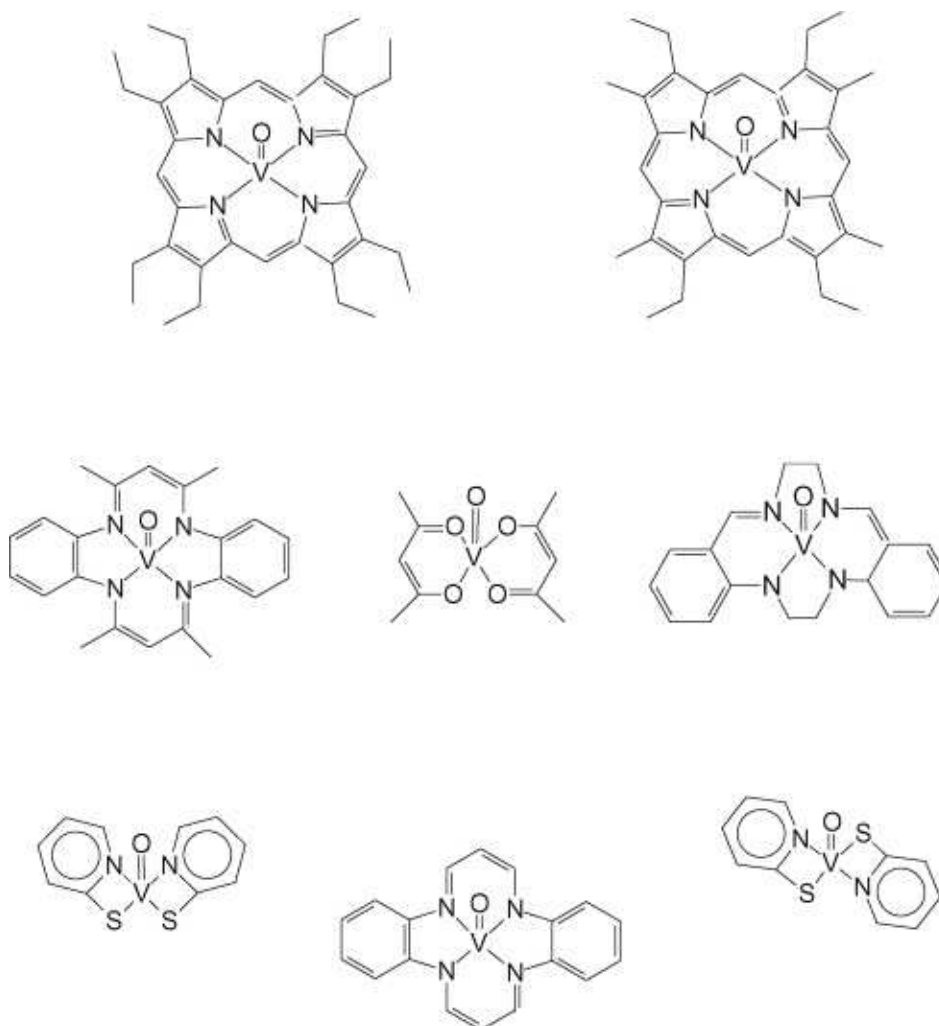
O petróleo é constituído a base de carbono (hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos e/ou aromáticos) e diferencia-se através de três fases: gasosa, condensada e óleo bruto.<sup>[1, 3]</sup> A fase gasosa abrange uma combinação de metano a propano ( $C_1$  e  $C_3$ ), a fase condensada é mais complexa, e dependendo da pressão e temperatura, ela possuirá um número de compostos leves dissolvidos, já o óleo bruto é a fase oleosa, ou seja, é uma matriz orgânica complexa.<sup>[3]</sup>

O petróleo abrange uma grande variedade de materiais constituídos por misturas de hidrocarbonetos e outros compostos contendo quantidades variáveis de enxofre, nitrogênio e oxigênio, que podem modificar amplamente a sua volatilidade, peso específico e viscosidade. Também contêm compostos com elementos metálicos incorporados, principalmente, compostos que contêm níquel e vanádio, que geralmente ocorrem mais abundantemente em petróleo bruto mais viscoso.<sup>[1]</sup> Esses compostos metálicos ocorrem naturalmente no petróleo e são originados a partir da degradação das clorofilas (pigmentos fotossintéticos de plantas e de algumas bactérias), contidas na matéria orgânica que foram convertidas naturalmente em petróleo.<sup>[2, 4]</sup> Tais compostos são conhecidos como complexos porfirínicos que são heteronucleares. A maior parte das porfirinas contidas no petróleo apresenta como átomo metálico central, principalmente, o vanádio, seguido do níquel. Entretanto, ferro e cobre também podem estar presentes na forma porfirínica no petróleo.<sup>[1]</sup> Na Figura 2 são observadas algumas estruturas típicas de compostos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio que podem estar presentes no petróleo.

O Ni é um elemento químico que foi isolado em 1751 por Axel Fredrik Cronsted. Em 1804, Richter apresentou uma amostra do metal mais pura e definiu algumas propriedades relativas a esse elemento.<sup>[5]</sup> O Ni presente nos combustíveis, bem como seus compostos gerados no processo de combustão de óleos e derivados, são conhecidos e classificados como substâncias perigosas devido a seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos.<sup>[6]</sup>

O V foi descoberto em 1830 pelo químico sueco Nils Gabriel Seftström, mas somente em 1867 este elemento foi isolado por Henry Roscoe.<sup>[7]</sup> O V e muito de seus compostos são tóxicos, exigindo cuidados quanto a sua exposição e manuseio. Em combustíveis, o V, encontrado sob a forma de

vanadato, é responsável por problemas relacionados à corrosão e formação de óxidos do metal.<sup>[8]</sup>



**Figura 2.** Complexos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio.<sup>[4]</sup>

A liberação de Ni e V no ambiente através da queima dos combustíveis fósseis deve ser monitorada de acordo com as regulamentações nacionais e internacionais vigentes.<sup>[6]</sup> No petróleo, como já supracitado, destacam-se de modo especial, por estarem ligados a resinas, sob a forma de complexos heteronucleares, ou seja, porfirinas, mas também podem estar presentes na forma de frações não-porfirínicas, tais como os óxidos metálicos.<sup>[3, 4, 9]</sup>

O monitoramento das concentrações de Ni e V em amostras de petróleo, juntamente com outros fatores, pode ser uma excelente ferramenta para estudos geoquímicos ligados ao petróleo e seus derivados.<sup>[10]</sup> A razão entre as concentrações de Ni e V (V/Ni) fornecem informações importantes a respeito da procedência do petróleo. Segundo Galarraga *et. al*<sup>[11]</sup>, que estudaram as

razões  $V/Ni$  como um parâmetro na caracterização paleoambiental para óleo cru, é possível correlacionar a razão  $V/Ni$  no óleo cru com a sua origem. Razões  $V/Ni$  superiores a 3 e concentrações de Ni menores que 90 ppm, sugerem que o óleo tenha sido proveniente de material orgânico marinho de fontes como rocha de calcário e xisto carbonáceo. As razões de  $V/Ni$  entre 1,9 e 3,0 indicam que se trata de amostras provenientes de material orgânico de origem mista - continental e predominante marinho. Óleo cru com razões  $V/Ni$  menores que 1,9 sugerem origem de material orgânico terrestre. Já amostras com valores de  $V/Ni$  superiores a 3,0 e que apresentam concentrações de Ni superiores a 90 ppm, são possivelmente, provenientes de fontes como rochas carbonáceas depositadas em ambientes marinhos. [10, 11]

A determinação de elementos traço em petróleo não é tarefa simples, pois a preparação de amostras oleosas e complexas como o petróleo deve ser adequada e compatível com a técnica analítica a ser utilizada. Por esta razão, a emulsificação da amostra, reportada em alguns artigos, [3, 9, 12] é uma ótima alternativa para análise de amostras oleosas.

Portanto, a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica (HR-CS ET AAS) possibilita o desenvolvimento de métodos analíticos para quantificação de Ni e V de forma simultânea em amostras de petróleo. Isso é possível nesta técnica, devido à utilização de uma única fonte de radiação e um monocromador de alta resolução que permite a visualização do ambiente espectral em torno da linha analítica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica que foi proposta por Alan Walsh, em 1955. O princípio da AAS está baseado na absorção de radiação eletromagnética de comprimento de onda específico por átomos em seu estado vapor, para que estes sofram transição para um estado de maior energia, denominado de estado excitado a partir, em geral, do estado fundamental.<sup>[13]</sup> A utilização de uma lâmpada de cátodo oco (HCL) como fonte de radiação e a modulação do detector na mesma frequência da fonte tornou a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) uma técnica específica e seletiva para determinações elementares. Entretanto, o emprego de uma HCL para cada analito atribui à esta o caráter monoelementar.<sup>[13]</sup> Contudo, já era cogitada a possibilidade de se utilizar fontes contínuas de emissão (CS), porém, nem mesmo os melhores monocromadores desenvolvidos até o dado momento eram capazes de oferecer resolução necessária (2 pm) para isolar a faixa espectral de interesse da banda larga emitida.

A LS AAS é uma técnica que não necessita de monocromadores de alta resolução e as interferências espectrais são bem reduzidas, uma vez que a lâmpada de radiação emite linhas específicas de cada analito. Apesar de ser uma técnica simples, barata e de possuir alta seletividade, em função da utilização de uma fonte de linha como fonte de radiação resulta em algumas desvantagens, como a determinação de um elemento por vez e a necessidade uma lâmpada para cada analito. Porém, umas das maiores limitações da utilização da fonte de linha é o fato de ela negligenciar informações na vizinhança espectral do sinal analítico.<sup>[14]</sup>

Boris L'Vov, em 1959, desenvolveu um experimento que usava um forno de grafite baseado no modelo de King o qual era aquecido lentamente.<sup>[15]</sup> Ele sugeriu o uso de um forno de grafite como atomizador para absorção atômica, sendo a amostra depositada dentro de um eletrodo de grafite.<sup>[16]</sup> Foi o primeiro pesquisador a utilizar um forno eletricamente aquecido como atomizador e estabeleceu seus princípios teóricos.<sup>[14]</sup>

Atualmente, os fornos de grafite são essencialmente baseados no forno de Massmann. O aquecimento resistivo do forno permite a aplicação de diferentes temperaturas em diferentes estágios, originando um programa de temperatura.<sup>[14]</sup> Este programa é constituído geralmente de etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. A secagem tem como função eliminar todo o solvente presente na amostra e nas soluções de calibração, realizada lentamente para evitar respingos da solução para fora do atomizador. A pirólise é empregada para eliminar ao máximo possível a matriz da amostra sem que ocorram perdas do analito, minimizando assim, possíveis interferências durante a etapa de leitura. A atomização é a etapa na qual a leitura é realizada, sendo, portanto, responsável pela geração da nuvem atômica dos analitos. Finalmente, a limpeza tem como função eliminar qualquer resíduo da matriz ou do analito no interior do forno antes da leitura seguinte. Todas estas etapas ocorrem sob um fluxo de gás inerte, geralmente argônio, para evitar a combustão do grafite aquecido e para eliminar os vapores gerados, com exceção da etapa de atomização, na qual o fluxo é interrompido para aumentar o tempo de residência do analito no caminho óptico e, conseqüentemente, a sensibilidade da medida.<sup>[14]</sup>

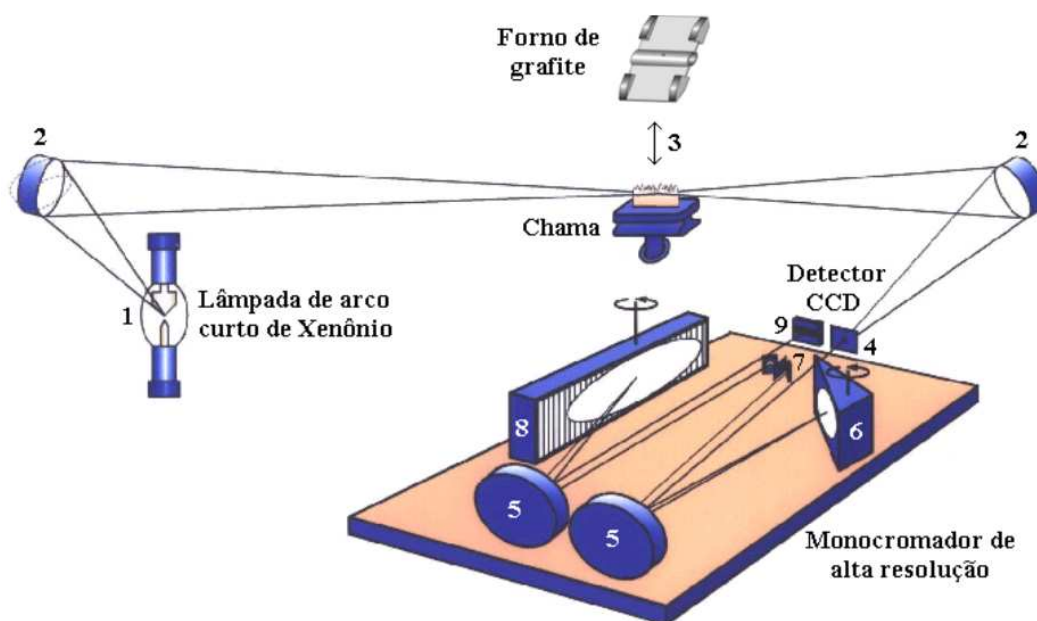
Os fornos de grafite que são utilizados em espectrometria de absorção atômica apresentam duas configurações distintas: aquecidos longitudinalmente ou aquecidos transversalmente. O aquecimento longitudinal do forno de grafite propicia uma boa sensibilidade, porém, devido à disposição do analito no interior do tubo, este modelo não propicia o melhor ambiente termicamente homogêneo na etapa de vaporização/atomização. Pois o analito pode migrar para a extremidade mais fria do tubo, provocando a dispersão da nuvem atômica e eventuais processos de recombinação do átomo. Já o forno de grafite aquecido transversalmente, com uma plataforma integrada, proporciona uma atmosfera mais termicamente homogênea. Assim, a plataforma é aquecida por irradiação e não por condução, garantindo o atraso no aquecimento de modo que a atomização ocorre em ambiente termicamente mais homogêneo.<sup>[17]</sup>



## 2.2 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

Apesar da disponibilidade da técnica de LS AAS, a pesquisa para o uso de uma fonte contínua (CS) de radiação permaneceu ao longo dos anos. Havia a necessidade de solucionar problemas como a baixa intensidade de emissão de algumas LS (no ultravioleta), a impossibilidade de realizar determinações multielementares e também a indisponibilidade de lâmpadas para alguns elementos. Entretanto, para substituir a LS por uma CS, todo o instrumento deveria ser reprojetoado.

O grupo de Becker-Ross, do ISAS, em Berlin, realizou todo este novo projeto, começando pela fonte contínua de radiação, depois pelo espectrômetro com monocromador de alta resolução chegando finalmente ao detector de dispositivo de carga acoplada (CCD).<sup>[13]</sup> A Figura 3 apresenta a representação esquemática do HR-CS AAS.



**Figura 3.** Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).

Vista como uma técnica extremamente promissora, a HR-CS AAS possui muitas vantagens que podem ser citadas, sendo estas as principais:

- Possibilidade de realizar determinações multielementares, com o emprego de um detector adequado;
- Melhora na razão sinal-ruído devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio;
- Melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras de matrizes complexas;
- Toda a região espectral na vizinhança da linha analítica pode ser visualizada, permitindo a avaliação de muitos efeitos, por exemplo, sobre a natureza do fundo causado pela matriz da amostra;
- O monocromador oferece uma alta resolução no intervalo espectral avaliado, melhor que 2 pm por pixel, em 200 nm;
- Correção automática para todos os eventos contínuos, como absorção molecular e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador.
- O software possibilita armazenar espectros e permite o reprocessamento pós-leitura dos sinais, podendo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração.<sup>[13]</sup>

O sistema HR-CS AAS permite gravar até 500 varreduras subseqüentes com um mínimo de integração de 10 ms por varredura. Uma característica muito importante do software é que todos os dados de uma medida podem ser armazenados no computador, e os parâmetros como a janela de integração e pixels usados para avaliação da medida de absorção e para a correção de fundo podem ser otimizados após a medida.

Uma das grandes vantagens atribuída à técnica de HR-CS AAS resulta do seu sistema de correção de fundo. A inigualável combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD viabiliza a avaliação do ambiente espectral tridimensionalmente e em alta resolução, promovendo ainda a separação temporal e espectral entre o sinal do fundo e o sinal atômico. Isso facilita o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande quantidade de informações que são disponibilizadas.

Geralmente, 200 pixels são utilizados para avaliação do ambiente espectral. Entretanto, somente cerca de 1 – 3 são utilizados para fazer a medida do sinal de absorção atômica. Os outros 197 pixels podem ser empregados para avaliar a vizinhança da linha analítica e corrigir eventos espectrais indesejáveis, como a instabilidade do arco curto de xenônio ou a

presença de fundo.<sup>[20, 21]</sup> Em determinação simultânea por exemplo, de dois ou mais elementos, cujas linhas de absorção encontram-se no mesmo intervalo espectral, utilizam-se os demais pixels para monitorar os elementos de interesse.<sup>[4, 18, 19]</sup>

### *2.3 Preparo da amostra*

Para a determinação de elementos traço por espectrometria de absorção atômica em amostras complexas, como as de petróleo é necessário um procedimento de preparo de amostra adequado ao instrumento a ser utilizado, a fim de evitar possíveis erros na injeção da amostra, na avaliação de muitos parâmetros e na exatidão do método.

Na literatura, são recomendados em diferentes artigos <sup>[3, 4, 9, 12, 22]</sup>, como formas de preparação de amostras orgânicas e complexas, tais como o petróleo e combustíveis em geral, a emulsificação, a microemulsificação da amostra e a análise direta da amostra.

A análise direta da amostra exige materiais específicos para que esta metodologia de injeção de amostra possa ser utilizada, como um amostrador específico, balança analítica em nível de  $\mu\text{g}$  e plataforma móvel para a introdução de amostra dentro do tubo de grafite.<sup>[4]</sup> Esses materiais tornam o custo da técnica mais elevado e o tempo de análise também pode ser aumentado em alguns casos. Portanto, este trabalho buscou explorar mais as técnicas de emulsificação e microemulsificação.

Devido às características físico-químicas e ao tamanho das gotículas em solução, podem-se estabelecer diferenças entre uma emulsão e uma microemulsão. As microemulsões são formadas a partir de microgotículas que são estabilizadas em micelas ou em vesículas produzidas pela dispersão de uma fase hidrofóbica, sem ou com presença de um surfactante (moléculas anfifílicas). No caso de microemulsões sem surfactante, utiliza-se um co-solvente com a finalidade de homogeneizar o sistema, estabelecendo a ligação entre a fase aquosa e a fase orgânica. Em geral, as microemulsões são sistemas de três componentes termodinamicamente estáveis e apresentam-se em geral, como soluções transparentes, sendo um preparo de amostra

bastante simples. Assim, as calibrações com padrões aquosos inorgânicos sob a forma de microemulsão, em geral, podem ser utilizadas, a partir de otimizações preliminares.<sup>[22, 23]</sup>

No caso de uma emulsão, pode-se identificar nitidamente um sistema de duas fases líquidas compreendendo uma substância orgânica finamente dispersa na forma de gotículas micrométricas em uma porção aquosa. Isso forma um sistema heterogêneo que contém a fase oleosa e o surfactante dispersos uniformemente na fase aquosa, permitindo a redução da viscosidade da solução e tornando as características das emulsões semelhantes às de soluções aquosas.<sup>[22, 23]</sup> A emulsão direta de amostras oleosas como o petróleo com um surfactante em água permite agilidade no preparo das amostras, reduz o tempo de análise, tendo em vista que a matriz orgânica da amostra não precisa ser destruída. Além de, muitas vezes, possibilitar a calibração com padrões aquosos.

### 3. OBJETIVO

#### 3.1 *Objetivo Geral*

Desenvolvimento de um método analítico, sensível, confiável e rápido para a determinação simultânea de níquel e vanádio em amostras de petróleo de diferentes origens, utilizando preparo de amostra sob a forma de emulsão.

#### 3.2 *Objetivos Específicos*

- Otimizar a forma do preparo de amostra sob a forma de emulsões compostas por xileno, utilizado como solvente para diluição, e o surfactante Triton X-100 ;
- Definir o intervalo espectral adequado para determinação simultânea de Ni e V.
- Otimizar o programa de temperaturas para a determinação de Ni e V em petróleo, através de curvas de pirólise e atomização;
- Otimizar a concentração de ácido adicionada às emulsões para estabilizar as frações voláteis do petróleo;
- Avaliar as possíveis interferências;
- Avaliar a forma mais adequada para a calibração (aquosa ou simulação de matriz);
- Verificar a exatidão do método proposto através da análise de materiais de referência certificados (Óleo combustível residual NIST 1634b e NIST 1634c)
- Determinar simultaneamente as concentrações totais e frações voláteis de Ni e V em amostras de petróleo proveniente de diferentes países (Brasil e Venezuela)
- Comparar as razões V/Ni das amostras de petróleo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODO

### 4.1 Instrumentação

Para o desenvolvimento do trabalho utilizou-se um protótipo de espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, construído no ISAS (Berlim, Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), no qual todo o compartimento óptico, incluindo o detector e controles associados, foram removidos e substituídos por um monocromador duplo (Demon), similar ao sistema descrito por Becker-Ross *et al.*<sup>[24]</sup>

O instrumento utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade com fonte contínua e um detector de arranjo linear CCD com 512 pixels. As medições foram realizadas em linhas secundárias, 305,633 nm e 305,432 nm para V para Ni, respectivamente. Estas linhas secundárias são 36 vezes menos sensível para Ni e 4,9 vezes menos sensível para a V, em comparação com as respectivas linhas principais de ressonância. A resolução por pixel foi de 2,3 nm, e foi utilizada uma largura de 178  $\mu\text{m}$  na fenda intermediária, possibilitando a avaliação simultânea de 200 pixels, o que corresponde a cerca de  $\pm 0,2$  nm analítico em torno do comprimento de onda. A absorção de níquel e vanádio foi medida utilizando o pixel central  $\pm 1$  (CP  $\pm 1$ ), devido à melhor sensibilidade e sinal-ruído obtida sob estas condições. O sistema foi controlado por um computador Pentium III, 1000 MHz, e o programa utilizado para a execução de dados provém de um software desenvolvido de forma caseira. O convencional sistema de atomização com tubo de grafite aquecido transversalmente, fornecidos pela Analytik Jena, juntamente com o Modelo AAS Vario 6, foi utilizado durante o procedimento analítico. Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite eletrolítico revestidos com grafite pirolítico e uma plataforma integrada PIN (Analytik Jena Part No. 407-A81.025) também de grafite pirolítico. O amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena AG) foi usado para a introdução de emulsões e soluções de calibração no atomizador, e no caso das emulsões foi utilizado homogeneização manual antes de cada medida. Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga

com uma vazão de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$ , durante todas as fases, exceto durante a atomização, quando o fluxo de gás foi interrompido. A absorvância do analito foi medida como a integral da área do pico do sinal analítico. O programa de temperatura otimizado para realizar as investigações e determinações de Ni e V com HR-CS ET AAS é dado na Tabela 1. Um Modelo Thorton Unique-USC-2850 banho ultra-sônico (Thorton, São Paulo, Brasil) operado a uma frequência de  $37 \pm 3 \text{ kHz}$ , foi utilizado no preparo das emulsões das amostras.

**Tabela 1.** Programa de temperatura para determinação de Ni e V em petróleo.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, L min <sup>-1</sup>
Secagem	90	10	30	2,0
Secagem	270	5	20	2,0
Pirólise	1000	100	20	2,0
Auto zero	1001	3000	1	0
Atomização*	2650	1500	10	0
Limpeza	2651	1000	5	2,0

\* Etapa da Leitura

#### 4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. A água utilizada para a preparação das emulsões e padrões (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) foi deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). O ácido nítrico (Merck) foi purificado por destilação dupla, em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Para a preparação das soluções padrão da curva de calibração foi utilizado uma solução estoque de vanádio preparada a partir de óxido de vanádio, adquirido da SPEX (PLK20-V, Spex, Edson, NJ, USA), e a solução de níquel foi usado um padrão comercial  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha). Na emulsificação, foi usado o solvente orgânico xileno (Merck) e Triton X-100 (Union Carbide) como surfactante. Todos os recipientes de vidro foram mergulhados em ácido nítrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , pelo menos, por 24 h, e lavados três vezes com água deionizada antes da utilização.

#### 4.3 Materiais de referência e amostras

Para verificar a exatidão do método proposto foram utilizados neste trabalho os materiais de referência certificados SRM NIST 1634b e NIST 1634c de óleo combustível residual (National Institute for Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA). As amostras reais que foram analisadas possuem diferentes procedências:

- Provenientes de refinarias brasileiras: OB-2, OB-3, OB-11 e OB-12.
- Provenientes de poços de extração da Venezuela: Crudo-1, Crudo-2, Crudo-3 e Crudo-4.

#### 4.4 Procedimento de preparo da amostra

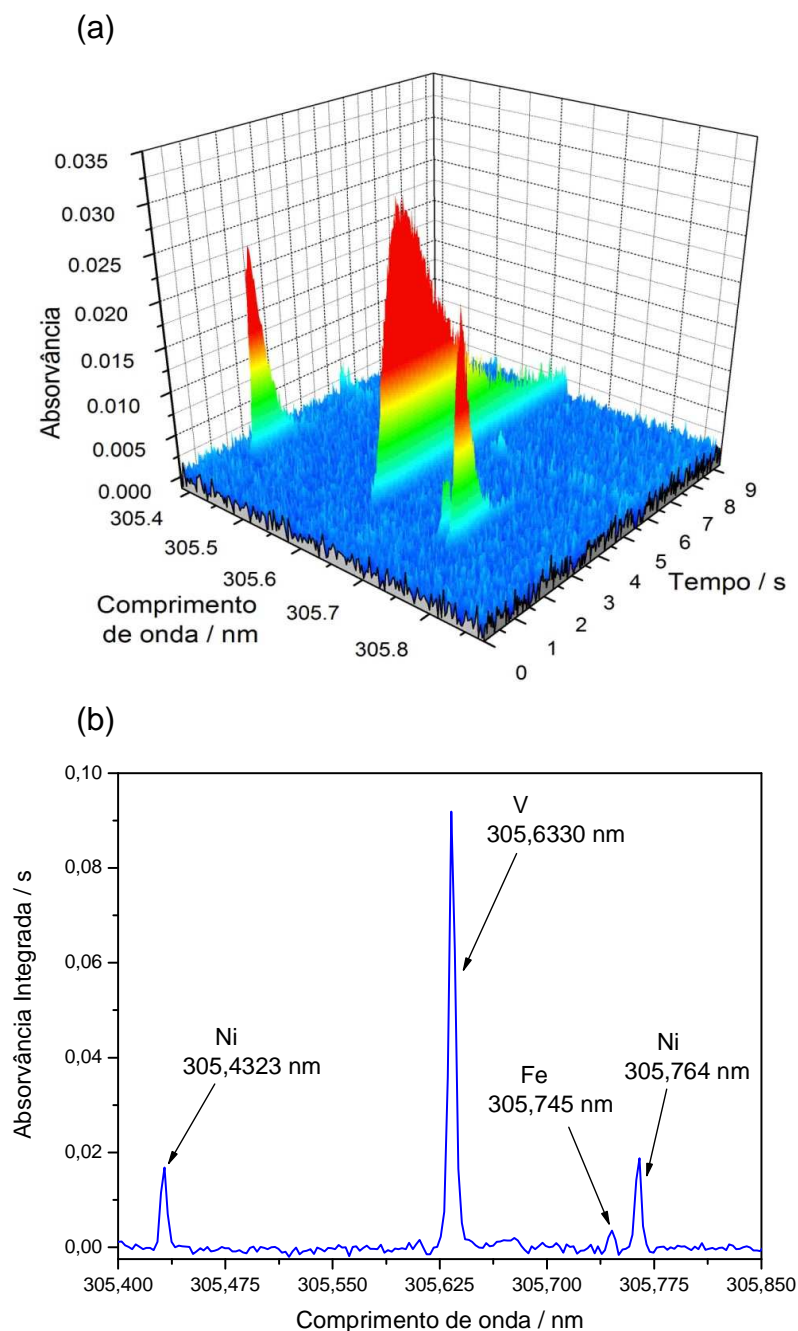
As emulsões de óleo em água foram preparadas com massas entre 25 a 100 mg de amostra de petróleo bruto. As amostras foram pesadas em balões volumétricos de 10 mL de vidro borossilicato, diluídas com 1,0 mL de xileno e, em seguida, foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico 65%, concentração final otimizada de  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ . Os frascos foram fechados e colocados em banho de ultra-som, à temperatura ambiente por 5 min. Então, 2,0 mL de Triton X-100 (5% m/v) foi adicionado e o volume foi completado com água deionizada. Os frascos foram agitados manualmente durante 1 min e, em seguida, colocados em banho de ultra-som, à temperatura ambiente por mais 15 min. Após esse procedimento de preparo, o aspecto da amostra apresentou-se leitoso e é estável por pouco tempo, sendo necessária a reconstituição da emulsão em cada leitura da amostra. Todas as amostras e os materiais de referência foram pesados e preparados em triplicata. O branco das amostras foi preparado da mesma forma, usando o xileno e Triton X-100. As curvas de calibração foram realizadas a partir de soluções de padrões aquosos inorgânicos, estando a faixa de calibração entre  $50\text{-}1000 \mu\text{g L}^{-1}$  para Ni e V. Antes das leituras a homogeneidade das emulsões foi mantida por agitação manual com uma pipeta Pasteur e a introdução da amostra foi realizada com auxílio de um amostrador automático.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Seleção da linha analítica

A alta intensidade de emissão proporcionada pela lâmpada de arco curto de xenônio, aliada ao detector CCD possibilitam a visualização do ambiente espectral de  $\pm 200$  pm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e  $\pm 500$  pm na região visível do espectro, fornecendo informações indisponíveis em instrumentos convencionais. A determinação simultânea do níquel e vanádio é possível desde que as suas linhas espectrais sejam avaliadas numa mesma janela espectral, num intervalo de 0,4 nm. Esta condição foi encontrada utilizando a linha secundária do V (305,633 nm) em cuja vizinhança encontram-se também três outras linhas secundárias, duas linhas do Ni (305,432 e 305,764 nm) e uma do Fe (305,745 nm). Esta condição permitiu a determinação simultânea de Ni e V em uma única medida. Além disso, as propriedades térmicas dos analitos constituem outro fator importante, já que sua semelhança facilitou a determinação simultânea permitindo a atomização em uma única etapa sem risco de perdas. Portanto, foi utilizado o mesmo programa de temperatura para ambos os analitos. A Figura 4 mostra o espectro em três dimensões para uma amostra de petróleo e o espectro da absorvância em função do tempo. Nos comprimentos de onda de 305,432 nm e de 305,633 nm são identificadas as linhas de absorção de Ni e V, respectivamente, as quais foram utilizadas. O terceiro sinal observado em 305,764 nm refere-se a outra linha secundária do Ni, entretanto esta linha não foi utilizada, pois esta apresenta uma interferência de uma linha secundária do Fe que aparece timidamente no espectro, no comprimento de onda de 305,745 nm (é 590 vezes menos sensível que sua linha principal de absorção).



**Figura 4.** (a) Espectro 3D para a amostra OB-2 obtido por HR CS-AAS na temperatura de pirólise de 1000°C e de atomização de 2650°C. (b) Espectro da amostra OB-2,  $T_{py}=1000^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at}=2650^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2 Otimização do programa de temperaturas

Para a otimização do programa de temperatura fez-se necessário a avaliação das temperaturas de secagem, a fim de evitar o aquecimento brusco do forno de grafite e, conseqüentemente, a ebulição violenta da amostra

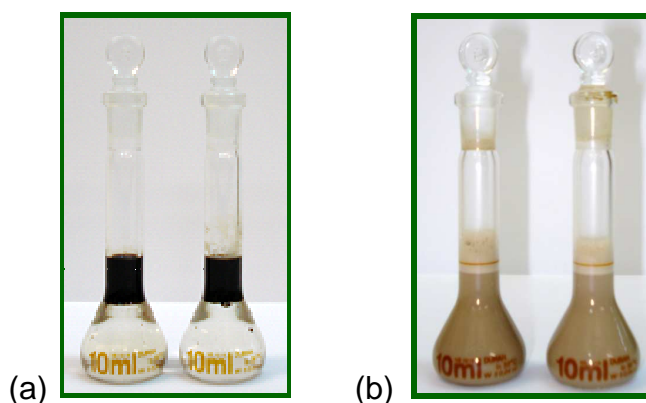
e perdas do analito. Assim, a secagem da amostra no forno de grafite foi realizada em três etapas, as quais foram otimizadas através da variação das temperaturas de cada etapa pelo incremento de 2 a 10 °C/s e observando-se visualmente a secagem da amostra no interior do tubo de grafite, além da intensidade e o perfil do sinal analítico.

Na literatura, foram encontradas referências sobre otimizações para determinação de Ni e V em petróleo as quais foram estabelecidas. Segundo Lepri *et al* <sup>[25, 26]</sup>, a temperatura ótima para atomização de Ni e V é alta, 2650°C. Tais elementos são formadores de carbetos e interagem fortemente com o carbono do forno de grafite. Sendo assim, a temperatura de atomização estabelecida foi de 2650 °C. Para a otimização do programa de temperatura do forno de grafite, foi utilizada primeiramente, amostra de petróleo OB-2, preparada sob a forma de emulsão com solvente orgânico e surfactante. A otimização do programa de temperatura foi baseada nas curvas de pirólise. As curvas de pirólise para Ni e V em óleo cru (OB-2), preparados sob a forma de emulsão com e sem adição de ácido nítrico, usando-se a temperatura de atomização estabelecida de 2650°C, são apresentadas na Figura 6. Observa-se que para a emulsão sem adição de ácido, há uma redução na intensidade do sinal analítico para ambos os analitos, em temperaturas superiores a 400 °C. Esse comportamento é devido a presença de frações de complexos porfirínicos, que são compostos heteronucleares orgânicos.

As porfirinas se caracterizam por serem frações mais voláteis, e portanto, são vaporizadas em temperaturas relativamente baixas, em torno de 400°C. Para o método proposto, tal temperatura não satisfaz a expectativa da determinação das frações totais de Ni e V em amostras complexas sem interferência, como é o caso do petróleo, que necessita de elevadas temperaturas de pirólise para a eliminação da matriz. O comportamento das frações porfirínicas de Ni e V já foi avaliado previamente por Lepri *et al* <sup>[25]</sup> e Vale *et al* <sup>[27]</sup>, mostrando que em temperatura superior a 400 °C há a redução da intensidade do sinal analítico devido a perdas por volatilização dos analitos ligados a frações porfirínicas, tanto para o Ni como para o V. Geralmente, a utilização de Pd como modificador químico estabiliza essas frações voláteis e possibilita a determinação das concentrações totais dos analitos. Entretanto, o

alto custo do Pd e a contaminação do forno por este elemento são desvantagens.

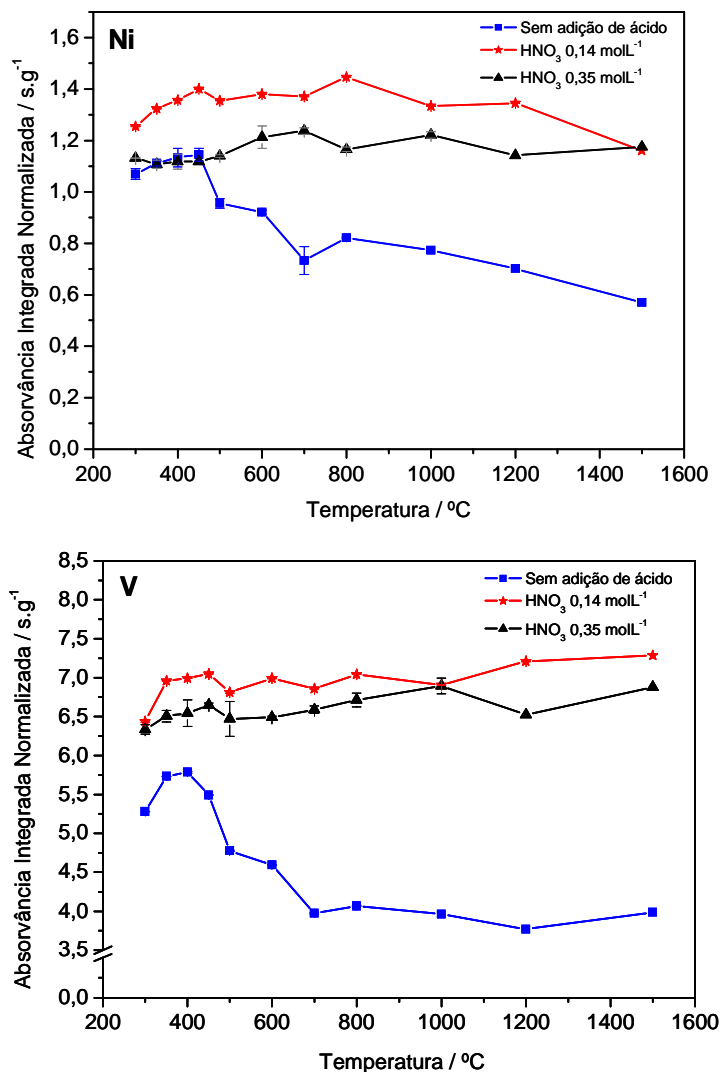
O preparo de emulsões ácidas e o fenômeno de cavitação provocado pela ação do ultra-som foram capazes de estabilizar Ni e V até temperaturas superior a 1200°C e de romperem as ligações porfirínicas. Alguns trabalhos reportados na literatura indicam que o preparo da amostra sob a forma de emulsão sem adição do ácido nítrico e somente com a ação do ultra-som não tornou possível a estabilização das frações porfirínicas do petróleo, sendo necessária a utilização de Pd como modificador químico adicionado a solução. [25,26,27] Porém, não foi realizado testes utilizando somente a adição de ácido nítrico às emulsões sem a ação do ultra-som. Isso porque uma das funções do ultra-som no preparo da amostra é auxiliar na dispersão do petróleo no meio aquoso. Antes da ação do ultra-som as emulsões apresentam um aspecto mais escuro, separam as fases rapidamente e as gotículas do petróleo não ficam dispersas homogeneamente na emulsão. Sendo assim, a reprodutibilidade das medidas seria prejudicada. Na Figura 5 é observado o aspecto da emulsão de petróleo em água.



**Figura 5.** Aspecto da emulsão da amostra de petróleo em água (a) antes da ação do ultra-som e (b) depois de 15 minutos sob a ação do ultra-som.

A adição de 0,14 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico foi suficiente para promover uma estabilização satisfatória dos analitos no petróleo, possibilitando a determinação sem a adição de modificador químico como o Pd. Observou-se também, que a adição de 0,35 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico provocou uma ligeira redução na sensibilidade. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de

que altas concentrações de ácido nítrico podem promover a carbonização da matriz e formação de precipitados reduzindo assim a sensibilidade e possivelmente prejudicando a precisão das medidas.



**Figura 6.** Curvas de pirólise para amostra de petróleo brasileiro OB-2 sem ácido nítrico e com ácido nítrico 0,14 molL<sup>-1</sup> e 0,35 molL<sup>-1</sup>, Ni e V, Tat=2650°C.

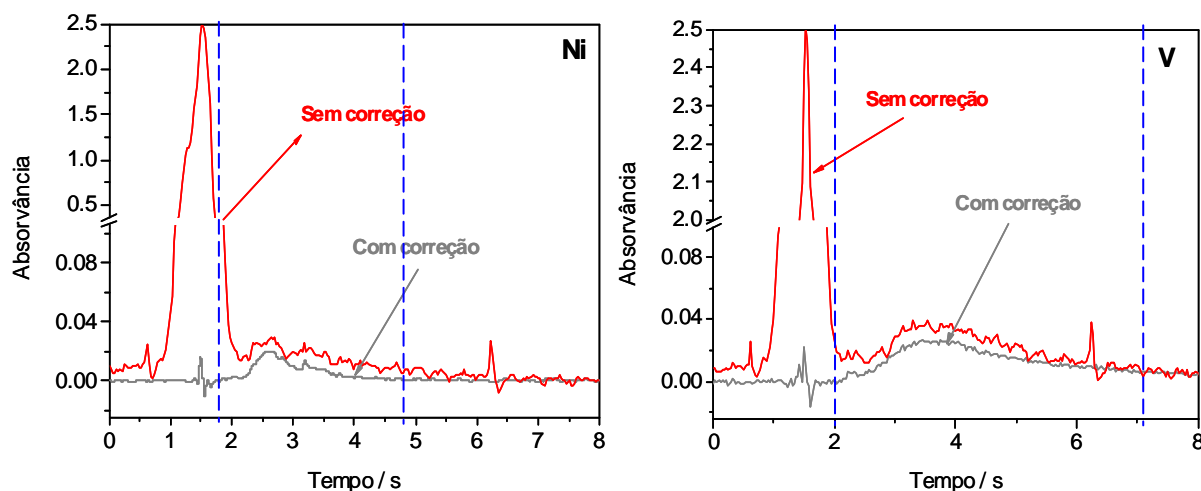
Sendo assim, a determinação de Ni e V seria possível somente com a utilização de um modificador químico que impedisse a volatilização das frações porfirínicas, estabilizando termicamente o Ni e o V no forno de grafite até a temperatura de atomização. A novidade deste trabalho é a utilização de ácido nítrico adicionado no preparo da emulsão da amostra com intuito de estabilizar as frações voláteis de Ni e V no petróleo. Isso permite a aplicação de

temperaturas de pirólise mais elevadas sem comprometer as concentrações de Ni e V.

### 5.3 Correção de fundo

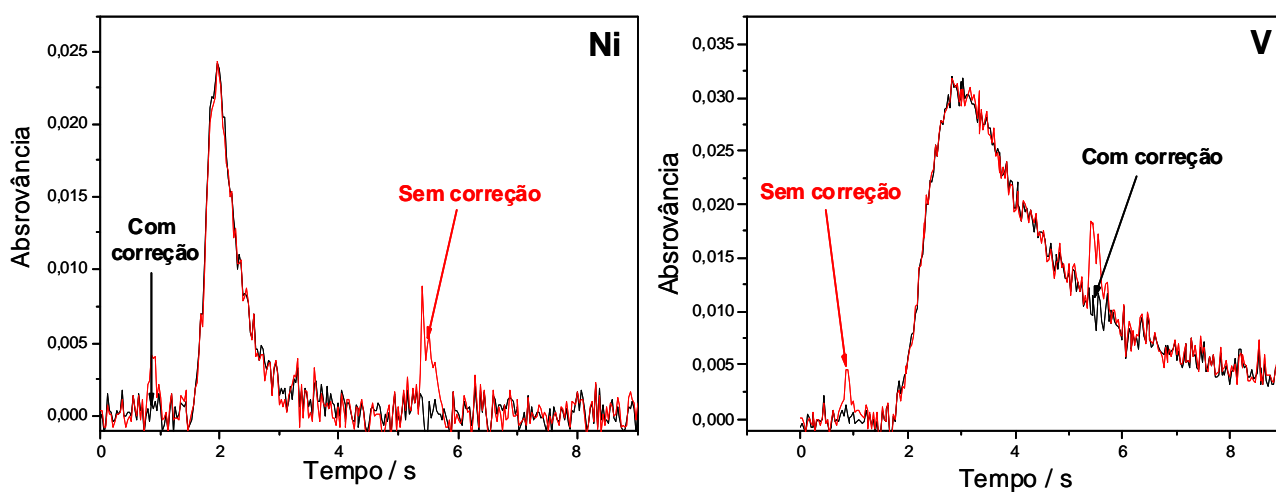
A HR-CS AAS possui um poderoso sistema de correção, que possibilita a correção de fundos contínuos, mesmo aqueles que apresentam rápida variação de magnitude em função do tempo. Fazendo uso desta vantagem, a Figura 7 apresenta o sinal transiente obtido para a amostra OB-2 realizado nas condições de  $T_{py} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para Ni e V simultaneamente, com e sem correção de fundo. Sob estas condições de análise, sem correção de fundo, a matriz da amostra não é totalmente eliminada na etapa de pirólise e durante a etapa de atomização a matriz foi volatilizada junto com o analito. A volatilização de matriz durante a etapa de atomização provoca a formação de partículas que espalham a radiação resultando num fundo contínuo com absorvância de aproximadamente 2,5, o que impossibilitaria essa medida em um espectrômetro convencional.

Porém, o software do HR-CS AAS corrige automaticamente os efeitos contínuos causados pelo fundo. Isso pode ser observado nos sinais obtidos para Ni e V com e sem correção de fundo. Mesmo em temperaturas de pirólise baixas e na presença de alto fundo, há possibilidade de a medida ser realizada sem qualquer prejuízo. Com HR-CS AAS, o ruído causado na linha base pela pouca iluminação do detector CCD provocada pelo fundo, foi separado do sinal do analito sem maiores complicações no resultado da medida, através da seleção dos limites de integração da área do sinal analítico.



**Figura 7.** Sinal analítico da absorvância *versus* tempo para amostra OB-2, sinais de Ni e V,  $T_{py} = 300^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2650^{\circ}\text{C}$ .

Na Figura 8, são apresentados os perfis dos sinais analíticos para Ni e V em temperatura de pirólise de  $1000^{\circ}\text{C}$ , com e sem correção de fundo. Observa-se que o aumento da temperatura de pirólise, com adição de ácido nítrico às amostras, resultou em uma melhora do perfil do sinal analítico, tornando-o mais bem definido. Nessa temperatura de pirólise, o fundo causado pela matriz da amostra foi praticamente eliminado com o aumento da temperatura, possibilitando assim, uma melhor razão sinal/ruído e uma melhor sensibilidade da medida.

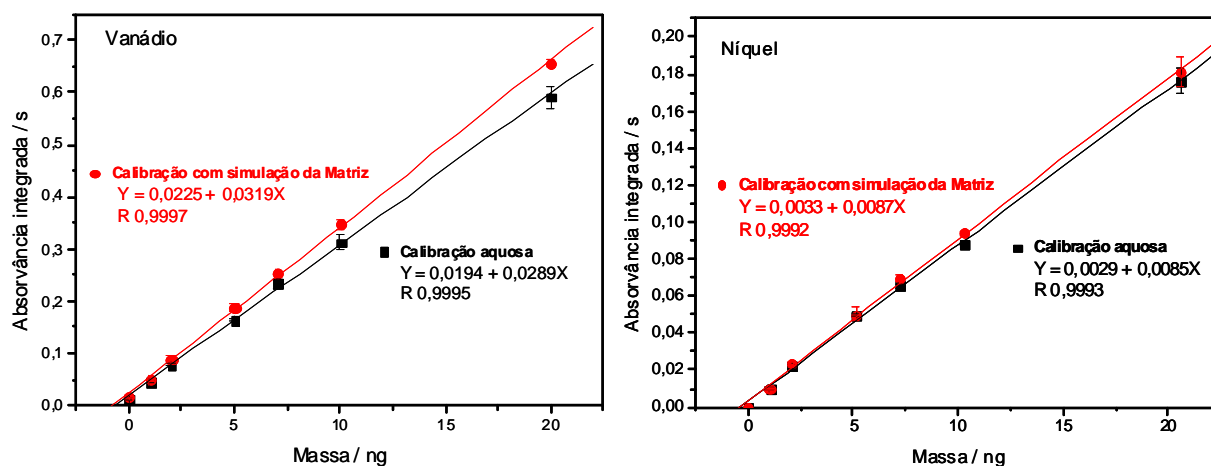


**Figura 8.** Sinal analítico da absorvância *versus* tempo para amostra OB-2, sinais de Ni e V,  $T_{py} = 1000^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2650^{\circ}\text{C}$ .

Analizando as curvas de pirólise e o comportamento do sinal analítico a diversas temperaturas, adotou-se 1000°C como temperatura compromisso para a pirólise.

#### 5.4 Estudo comparativo da curva de calibração

Para avaliar a melhor técnica de calibração aplicada ao método, foi realizado um estudo comparativo, envolvendo curva de calibração utilizando padrão inorgânico e uma curva de calibração com padrões inorgânicos emulsificados com xileno, Triton – X100 e HNO<sub>3</sub>, simulando-se a matriz da amostra. Na Figura 9 podem ser observadas as curvas de calibração obtidas por HR-CS ET AAS para os elementos Ni e V comparando a curva em meio aquoso e simulando a matriz da amostra. As curvas foram obtidas a uma temperatura de pirólise e atomização de 1000°C e 26 50°C, respectivamente.



**Figura 9.** Curvas de calibração em meio aquoso e em meio de emulsão simulando a matriz da amostra.

A calibração realizada por meio de emulsão óleo em água e em meio aquoso apresentaram aproximadamente a mesma inclinação, ou seja, a diferença de sensibilidade entre as curvas é inferior a 10%. Isso significa que a construção da curva de calibração em meio aquoso não leva a diferença significativa de resultados para amostras reais. A exatidão pôde ser verificada



através da análise de amostras certificadas, para as quais, os resultados coincidiram com os valores certificados.

No entanto, um pequeno aumento na intensidade foi verificado para a calibração com simulação de matriz, para ambos os analitos, indicando uma atomização mais eficiente neste meio.

Assim, a calibração com padrões aquosos foi empregada para realizar as determinações simultâneas de Ni e V nas amostras de petróleo.

### *5.5 Parâmetros de mérito*

Os parâmetro de mérito do método proposto, obtidos utilizando as temperaturas compromisso, são apresentados na Tabela 2.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), definidos como  $3s / b$  e  $10s / b$ , respectivamente, em que  $s$  representa o desvio padrão de dez medidas do branco e  $b$  a inclinação da curva de calibração, foram calculados para Ni e V nas emulsões, considerando a massa média de 0,1 g de óleo cru para o volume final de 10 mL.

Foram encontrados os limites de detecção de 3 e 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, para Ni e V sendo que estes limites são adequados para a análise simultânea, já que as linhas utilizadas foram linhas secundárias e apresentam menor sensibilidade em relação a linha principal. Considerando as sensibilidades das linhas de Ni e V utilizadas, as massas características determinadas estão de acordo com os valores encontrados na literatura. [25,27] Além disso, o método proposto apresentou bom coeficiente de correlação linear. O desvio padrão relativo (RSD) foi menor que 8% para o Ni e menor que 9% para o V o que indica a boa precisão do método, considerando-se a complexidade da amostra.

**Tabela 2.** Massa característica teórica e experimental, inclinação da curva de calibração e LQ obtidos para determinação de Ni e V utilizando HR-CS ET AAS medidos somente no CP  $\pm 1$ .

Parâmetro	Ni	V
*Massa característica publicada <sup>[20]</sup> , pg	10	20
Massa característica neste trabalho, pg	321	86
Inclinação, s ng <sup>-1</sup>	0,0085	0,0289
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9995
LQ, µg g <sup>-1</sup>	6	3

\*Massa característica publicada para a linha principal do Ni (232,003 nm) e V (318,397 nm) usando tubo de grafite com atomização através de aquecimento transversal.

O comprimento de onda utilizado para a obtenção dos parâmetros de mérito é 305,4323 nm para o Ni e 305,6330 nm para o V, cuja linhas espectrais de absorção são 36 e 4,9 vezes menos sensíveis para Ni e V, respectivamente. Foi usado o pixel central  $\pm 1$  na avaliação da medida por apresentar a melhor sensibilidade.

As massas características para as linhas secundárias de Ni e V foram estimadas a partir da massa característica publicada para a linha principal de Ni e V e estão na Tabela 2.<sup>[20]</sup> Considerando que o Ni foi determinado numa linha analítica 36 vezes menos sensível que sua linha principal e que o V foi analisado numa linha analítica 4,9 vezes menos sensível que sua linha primária, fez-se uma estimativa para comparar com a massa característica publicada para esses elementos. Sendo assim, seriam de 360 pg para Ni e 98 pg para V, as quais pode ser observado que são próximas as massas características obtidas neste trabalho.

As duas linhas secundárias permitiram a determinação simultânea em amostras reais, nas quais, em geral, a concentração de V é superior a de Ni.

### 5.6 Verificação da exatidão do método

Para verificar a exatidão do método proposto foram realizadas medidas para a determinação de Ni e V em amostra de referência com valores

certificados de concentração para Ni e V. Os valores estão apresentados na Tabela 3, na qual pode ser verificado que os valores determinados concordam com os valores certificados a um nível de 95% de confiança, indicando a boa exatidão do método, mesmo usando a calibração aquosa.

**Tabela 3.** Valores certificados e determinados de Ni e V nas amostras NIST 1634b e NIST 1634c.

	Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	Valor certificado	Valor determinado	Valor certificado	Valor determinado
<b>NIST 1634 b</b>	$28,0 \pm 2,0$	$28 \pm 4$	$55,4 \pm 1,1$	$60 \pm 7$
<b>NIST 1634 c</b>	$17,5 \pm 0,2$	$17 \pm 1$	$28,2 \pm 0,4$	$30 \pm 2$

Além dessa verificação da exatidão do método, foi realizada também a comparação com os resultados da literatura obtidos para as mesmas amostras. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4 e 5.

### 5.7 Aplicação analítica

O método proposto foi aplicado para a análise das amostras reais de petróleo brasileiro e petróleo venezuelano. Os resultados da aplicação analítica estão nas Tabelas 4 e 5 que apresentam os resultados de concentração total para Ni e V respectivamente, juntamente com as frações estáveis e voláteis dos elementos. As concentrações totais de Ni e V foram obtidas utilizando amostragem sob forma de emulsão ácida enquanto que a fração estável foi obtida analisando a amostra sob forma de emulsões sem adição de ácido. Assim, a fração volátil foi obtida pela diferença entre as frações total e estável de Ni e V.

Os resultados obtidos para o Ni, apresentados na Tabela 4, mostram uma boa concordância, considerando um intervalo de confiança de 95%, entre o valor certificado e o determinado para Ni na amostra de referência certificada (NIST 1634c), bem como com os valores da literatura para a amostra OB-2, comprovando a exatidão do método. As concentrações totais de Ni,

encontradas nas amostras de petróleo analisadas, ficaram entre  $9 \pm 1$  e  $69 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$  nas amostras OB-12 e Crudo-2 respectivamente. A porcentagem da fração volátil de Ni presente nas amostras foi entre 11% na OB-11 e 44% na OB-12.

As concentrações de V obtidas estão apresentadas na Tabela 5, e mostram concordância, para um intervalo de confiança de 95%, entre o valor certificado e o determinado para V na amostra de referência certificada, bem como com os valores da literatura para as amostras OB-2, OB-11 e OB-12. As concentrações de V total encontradas nas amostras de petróleo ficaram entre  $13 \pm 3$  e  $277 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$  novamente nas amostras OB-12 e Crudo 2 respectivamente. Entretanto, a porcentagem de fração volátil de V presente nas amostras foi entre 5%, para Crudo-1, e 23% para o Crudo-3.

**Tabela 4.** Resultados obtidos para concentração de Ni total, frações estável e volátil de Ni em amostra de petróleo.

Níquel	Referência	Ni Total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fração estável ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fração volátil (%)
Nist 1634c	$17,54 \pm 0,2$	$17 \pm 1$	$13 \pm 2$	24
OB-2	$24,5 \pm 0,9^*$	$25 \pm 4$	$18 \pm 1$	28
OB-3		$17 \pm 1$	ND	ND
OB-11		$16 \pm 1$	$9 \pm 1$	44
OB-12		$9 \pm 1$	$8 \pm 1$	11
Crudo-1		$29 \pm 2$	$24 \pm 4$	17
Crudo-2		$69 \pm 3$	$57 \pm 4$	17
Crudo-3		$67 \pm 3$	$53 \pm 3$	21
Crudo-4		$26 \pm 2$	ND	ND

\* Valor obtido na referência [27], ND: Não determinado

**Tabela 5.** Resultados obtidos para concentração de V total, frações estável e volátil de V em amostra de petróleo.

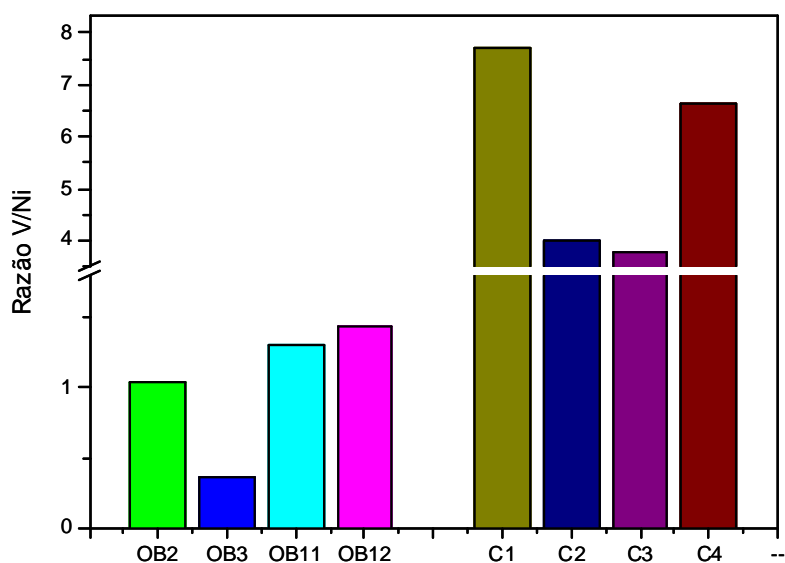
Vanádio	Referência	V Total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fração estável ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fração volátil (%)
Nist 1634c	$28,19 \pm 0,4$	$30 \pm 2$	$23 \pm 2$	23
OB-2	$30,2 \pm 0,4^*$	$26 \pm 1$	$23 \pm 2$	12
OB-3	-	$6 \pm 1$	ND	ND
OB-11	$16,6 \pm 0,3^*$	$21 \pm 1$	$18 \pm 3$	14
OB-12	$12,3 \pm 0,3^*$	$13 \pm 3$	$11 \pm 1$	15
Crudo-1	-	$224 \pm 16$	$212 \pm 9$	5
Crudo-2	-	$277 \pm 1$	$245 \pm 11$	12
Crudo-3	-	$253 \pm 13$	$196 \pm 3$	23
Crudo-4	-	$172 \pm 8$	ND	ND

\* Valores obtidos na referência [25], ND: Não determinado

Observa-se que petróleos mais pesados, como é o caso de petróleos de origem venezuelanas, as concentrações de Ni e V são superiores em comparação a dos petróleos mais leves, principalmente a concentração de V.

A diferença entre as frações estáveis e voláteis de Ni e V indicam que nas amostras analisadas existem, possivelmente, significativas frações dos analitos ligadas a compostos orgânicos voláteis como as porfirinas. Entretanto, o procedimento de amostragem utilizando as emulsões ácidas em banho de ultra-som foi capaz, de estabilizar essas frações voláteis presentes nas amostras de petróleo.

Foram calculadas as razões V/Ni para as amostras de petróleo e a amostra de referência certificada, as quais são apresentadas graficamente na Figura 10. As amostras OB-2, OB-3, OB-11 e OB-12 apresentaram razões V/Ni inferiores a 1,5, isso indica que possivelmente, essas amostras são provenientes de material orgânico terrestre. As razões V/Ni nas amostras Crudo-1, Crudo-2, Crudo-3 e Crudo-4 foram superiores a 3 sugerindo nesse caso, que provavelmente o óleo seja proveniente de material orgânico marinho.



**Figura 10.** Razões V/Ni para as amostras de petróleo brasileiro e venezuelanos.

Entretanto, a utilização das razões V/Ni, apesar de ser um importante indicador, não é suficiente para caracterização geoquímica de uma amostra de petróleo. Estudos complementares devem ser realizados a fim de se garantir a interpretação dos resultados. <sup>[3]</sup>

## 6. CONCLUSÕES

A utilização da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite possibilitou a determinação simultânea de níquel e vanádio em amostras de petróleo. O procedimento analítico mostrou-se simples, rápido, sensível, exato e preciso.

A emulsificação das amostras de petróleo com e sem adição de ácido nítrico mostrou-se eficaz na determinação das frações totais e estáveis dos analitos, respectivamente. A adição de xileno e do emulsificante Triton X-100 à emulsão da amostra levou à redução da viscosidade e à dispersão homogênea do petróleo no meio aquoso, permitindo a pipetagem automática da emulsão no tubo de grafite. Além disso, a calibração utilizando padrões aquosos mostrou-se prática e levou a resultados exatos, evitando-se o uso de padrões lipossolúveis. O uso de linhas secundárias aliado à diluição da amostra na emulsão permitiu a determinação simultânea na queima de uma mesma alíquota da amostra. A acidificação da emulsão evitou a etapa de pipetagem de um modificador, reduzindo o tempo de análise.

Através da comparação das razões V/Ni, obtidas para amostras reais, foi possível supor a origem das amostras analisadas. As razões indicam que as amostras de petróleo brasileiro são provenientes de material orgânico terrestre enquanto que as amostras venezuelanas se originam de material orgânico marinho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Speight, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*. Marcel Dekker, New York, (1999) 55-75.
- [2] Killops, D.S., Killops, V.J. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific e Technical, (1993) 93-145.
- [3] Duyck, C. B. *Determinação de elementos traço em petróleo bruto e frações por USN-ICP-MS de soluções orgânicas visando aplicações geoquímicas*. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (2001) 30-42.
- [4] Dittert, I.M., Silva, J.S.A., Araujo, R.G.O., Curtius, A.J., Welz, B., Becker-Ross, H. *Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy (2009) in press.
- [5] Amed, A. S. ; Grotti, A. ; Riscala, C. M. *O níquel e suas ações sobre o organismo humano*. Anais Brasileiros de Dermatologia. Volume 62. n°2, (1997) 85-96.
- [6] Karsprzac K. S., Sunderman F. W. Jr., Salnikow K. *Nickel essentiality, toxicity and carcinogenesis*, Critical Reviews in Oncology/Hematology, 42 (2002) 35-56.
- [7] Fabec J.L., Ruschak M.L., *Determination of nickel, vanadium, and sulfur in crudes and heavy crude fractions by inductively coupled argon plasma atomic emission-spectrometry and flame atomic-absorption spectrometry*, Anal. Chem., **57** (1985) 1853-1863.
- [8] Reid W.T., *External Corrosion and Deposits – Boilers and Gas Turbines*, Elsevier, Amsterdam, 1971.



- [9] Lepri, F. G. *Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Continua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para a determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica com forno em grafite em amostras de óleo cru*. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. (2005).
- [10] Barwise, A.J.G. *Role of Nickel and Vanadium in Petroleum Classification*. Energy e Fuels. 4 (6) (1990) 647-652.
- [11] Galarraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martinez, M., Llamas, J.F., Márquez G. *V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature médium-crude oils from several Latin American basis*. J. Pet. Science and engineering 61 (2008) 9-14.
- [12] Souza, R. M. *Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP-MS*. Tese (Doutorado em Química Analítica). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (2005) 33-36.
- [13] Borges, D. L. G., Curtius, A. J., Welz, B., Heitmann, U., *Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua*. Revista Analytica, **18** (2005) 58 – 67.
- [14] Welz, B. ; Sperling. M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3<sup>rd</sup>ed., wiley-VCH, Weinheim, New York, USA, 1999.
- [15] Lepri, F. G., Dessuy, M. B.,Vale, M. G. R., Borges, D. L. G., Welz, B., Heitmann, U. *Investigation of chemical modifiers in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B, **61** (2006) 934 – 944.

[16] L'Vov, B.V. *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger Ltd, London, 1970.

[17] Silva A.F. *Desenvolvimento de método para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS*. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. (2004) 3-17, 74-78.

[18] Santos, L.M.G. dos, Araujo, R.G.O., Welz, B., Jacob, S. do C., Vale, M.G.R., Becker-Ross, H. *Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*. *Talanta*, 78 (2009) 577-583.

[19] Vignola, F. *Determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de esgoto em suspensão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite*. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. (2008) 1-8.

[20] Welz, B. Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley – VCH, 2005.

[21] Welz, B. Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Vale, M. G. R., *High – Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 220 – 229.

[22] Aucélio R. Q., Curtius A. J. *Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification*. *J. Anal. Atom. Spectrom*, 2002, 17, 242-247.

[23] Saint'Pierre T. D., Dias L. F., Pozebon D., Aucélio R. Q., Curtius A. J., Welz B., *Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal*

*vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample Introduction*, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 1991-2001.

[24] Florek, S., Becker-Ross, H. *High-resolution Spectrometer for Atomic Spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom., 10 (1995) 145-147.

[25] Lepri, F.G., Welz, B., Borges, D.L.G., Silva, A.F., Vale, M.G.R., Heitmann, U. *Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Analytica Chimica Acta 558 (2006) 195-200.

[26] Vale, M.G.R., Damin, I.C.F., Klassen, A., Silva, M.M., Welz, B., Silva, A.F., Lepri, F.G., Borges, D.L.G., Heitmann, U. *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal 77 (2004) 131-140.

[27] Damin, I.C.F., Vale, M.G.R., Silva, M.M., Welz, B., Lepri, F.G., Santos, W.N.L., Ferreira, S.L.C. *Paladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom. 20 (2005), 1332-1336.